ÜBER BEZIEHUNGEN

ZWISCHEN

KONSTITUTION, FARBE UND ABSORPTIONSSPEKTRUM BEI TRIPHENYLMETHANFARBSTOFFEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 10. JULI 1906

VON

WALTHER SCHWERDT

AUS SALZUNGEN.

WÜRZBURG.

KGL. UNIVERSITÄTS-DRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1907.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549805_0217

MEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. F. Reitzenstein ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Reitzenstein für die mir stets gern gewährten Ratschläge, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Über Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe und Absorptionsspektrum bei Triphenylmethanfarbstoffen.

Reitzenstein und Runge[1]) haben systematisch den Einfluss von Nitrogruppen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methyl- und Amidogruppen auf die Nuance von Triphenylmethanfarbstoffen geprüft.

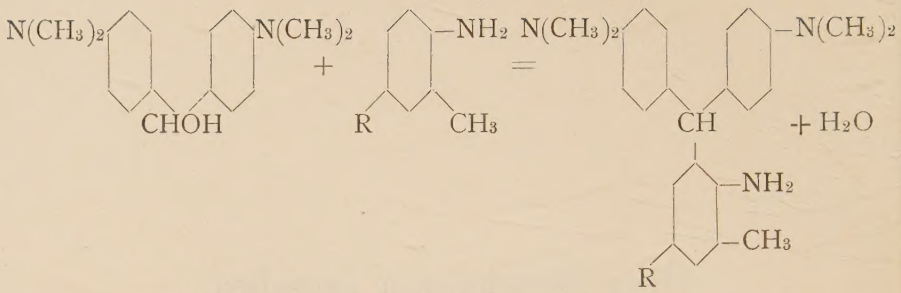
Ich vervollständigte diese Untersuchungen und zog ausserdem noch die Chlor- und Sulfogruppe in den Kreis der Betrachtung. Zum weiteren Ausbau der Arbeit von Reitzenstein und Rothschild[2]) wurden sodann von mir die neu erhaltenen Leukoverbindungen mit Dinitrophenylpyridinchlorid kombiniert und durch die Zusammenkettung zweier Triphenylmethanreste durch den Glutaconaldehydrest die Verstärkung der Farbintensität einerseits und der Einfluss der Nitro-Chlor- und Sulfogruppe andererseits festgelegt.

Der chemischen Untersuchung der neugewonnenen Verbindungen gliederte sich ihre spektroskopische Untersuchung an.

Der Vorgang der Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit einem der erwähnten Toluidine lässt sich nach folgender Gleichung formulieren:

---

[1]) Journal f. pr. Chemie Bd. 71; 80.
[2]) Journal f. pr. Chemie Bd. 73; 192.



unter Zugrundelegung der von Nölting[1]) gegebenen Deutung, wonach bei besetzter Parastellung im Amin die Amidogruppe in Orthostellung (Salzsäurekondensation) oder in Metastellung (Schwefelsäurekondensation) tritt.

Bezüglich des Ergebnisses der Nitrogruppen ist folgendes zu konstatieren gewesen, wobei unter A die Kondensationsprodukte verstanden werden sollen, die Tetramethyldiamidobenzhydrol, während unter B die gemeint sind, welche Tetramethyldiamidoditolylhydrol als eine Kompenente und die betreffenden Amine als andere enthalten.

A.

1. Bei orthoständiger Nitrogruppe wird der Ton von dunkelgrün resp. blau nach hellgrün verschoben, es findet also eine Schwächung der Farbe statt, was mit den Ergebnissen von Reitzenstein und Runge übereinstimmt. (Tab. II. 1, 2.)
2. Bei metaständiger Nitrogruppe erfährt der Farbton eine Verstärkung. (Tab. II. 3, 4.)
3. Farbstoffe mit paraständiger Nitrogruppe wurden schon von Reitzenstein und Runge[2]) beschrieben.

Die Wirkung, die der Eintritt von Chlor in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoffatom in Farbstoffen der Malachit-

[1]) Nölting, Ber. Bd. XXII. 2580.
[2]) Journ. f. pr. Ch. Bd. 71; 80.

grünreihe auf die tinktoriellen Eigenschaften derselben ausübt, wurde zuerst beim Setoglaucin und Setocyanin [1]) dargetan und in vielen anderen Fällen bestätigt [2]). Ein weiteres treffliches Beispiel ist das Guineagrün B, bezw. Nachtgrün 2 B [3]).

Das Chlor in Orthostellung zieht den Farbton auffallend stark nach blau. Chlor in Parastellung liefert ein gelbstichiges Grün [4]).

Ein zu einem orthoständigen Chlor hinzutretendes metaständiges scheint den Einfluss des Orthochloratoms nicht mehr besonders zu verstärken [5]).

Aug. Kaeswurm [6]) hat bereits darauf hingewiesen, dass der Einfluss substituierender Gruppen oder Atome in Triphenylmethanfarbstoffen weit mehr von ihrer relativen Stellung zum bindenden Methankohlenstoff, als von ihrer chemischen Natur abhängig ist.

Verfolgen wir nunmehr den Einfluss des Chlors auf die Farbnuance der neugewonnenen Verbindungen.

1. Chlor in Orthostellung. Das stumpfe Blau wird in ein reineres und intensiveres verwandelt. (Tab. I. 1, 2.)
2. Chlor in Metastellung verstärkt die Nuance und macht den Farbton klarer. (Tab. I. 3, 4, 5, 6.)
3. In Parastellung macht Chlor ebenfalls den Farbton tiefer und klarer. (Tab. I. 7, 8.)

Eine in das Malachitgrün in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoffatom eingeführte Sulfogruppe zieht ähnlich

---

[1]) D.R.P. 94126 (Friedländer IV, p. 189).
[2]) „ 90771 („ IV, p. 194).
„ 88338 („ IV, p. 193).
„ 25827 („ I, p. 42).
[3]) G. Schultz, Tabellar. Übersicht künstl. organ. Farbstoffe 1902, Nr. 409 u. 414.
[4]) Aug. Kaeswurm, Ber. Bd. 19; 742.
[5]) H. Schultz, Chemie des Steinkohlenteers.
[6]) Aug. Kaeswurm, Ber. Bd. 19; 742. III. Aufl. p. 140.

wie Chlor den Ton nach Blau [1]), in Meta- und Parastellung dagegen ist kein besonderer Einfluss wahrzunehmen [2]).

Mit Toluolsulfosäuren hergestellte Farbstoffe der Malachitgrünreihe sind technisch wertlos. Dagegen bewirkt eine Toluoldisulfosäure ein starkes Hinüberziehen des Tons nach Blau [3]).

Bezüglich der Sulfogruppe ergaben sich folgende Resultate:

1. In Orthostellung findet eine bedeutende Schwächung des Farbtons mit Hinüberziehen desselben nach Grün statt. (Tab. III. 1.)
2. In Metastellung ist ebenfalls eine Schwächung der Nuance zu erkennen (Tab. III. 3), während in
3. Parastellung eine bedeutende Kräftigung der Nuance auffällt. (Tab. III. 4.)

Die sulfurierten Farbstoffe stehen also auch hier, wie in vielen anderen Fällen den ursprünglichen an Farbkraft nach.

B.

Sämtliche Farbbasen zeigen ein viel weniger ausgeprägtes Färbevermögen, als die mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (A.) erzeugten.

Schon die Lösungen der Basen in Wasser zeigen eine nur schwach blaugrüne bezw. bräunliche Färbung, die dann diese wenig charakteristischen Ausfärbungen geben. (Tab. V.)

Diese Befunde stehen im vollsten Einklang mit denen von Reitzenstein und Runge [4]).

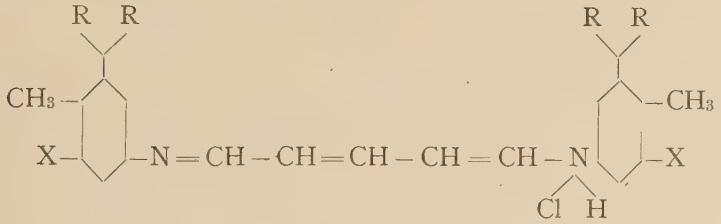
Wir haben also auch hier eine Schädigung des Farbcharakters, bewirkt durch die beiden orthoständigen Methylgruppen im Kern 1 und 2.

[1]) Frdl. Fortschritte d. Teerfarbenfabrikation IV; 213. Ber. 13; 2226.
[2]) D.R.P. Nr. 87176.
[3]) Frdl. VI; 260.
[4]) Journal f. pr. Ch. Bd. 71; 3.

Der Einfluss, den in diesen Beispielen die Chlor-, Nitro- und Sulfogruppe ausüben, lässt sich wegen der schlechten Farbstoffeigenschaften der betreffenden Verbindungen nicht verfolgen.

Die Untersuchung des Einflusses, den Nitro-, Chlor- und Sulfogruppen auf die Nuance von einfachen Triphenylmethanfarbstoffen haben, dehnte ich nunmehr auf 2 solche durch den Glutaconaldehydrest (5gliedrige Kohlenstoffkette) verknüpfte Triphenylmethanfarbstoffe aus.

Ein Beispiel möge dies erläutern:



X Cl [NO_2, SO_3H].

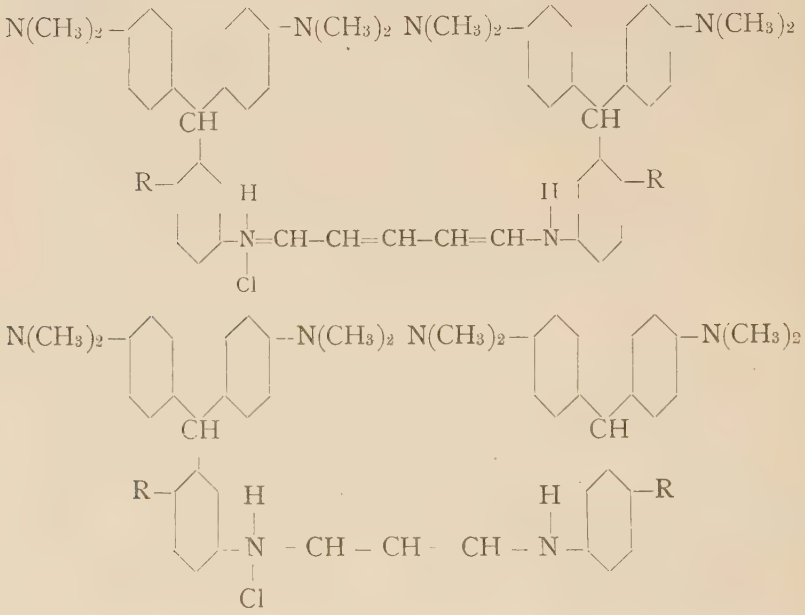
Beim Versuch, die Leukobasen aus den Hydrolen und den Chlor-, Nitro-[1]) und Sulfotoluidinen mit Dinitrophenylpyridinchlorid zu kombinieren, ergab sich nur für die Chlortoluidine die Fähigkeit, Dianilide zu liefern.

Reitzenstein und Rothschild wiesen bereits darauf hin, dass die Verkuppelung zweier Triphenylmethanfarbstoffe durch eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette eine Verstärkung der Farbnuance im Gefolge hat.

Das gleiche Ergebnis wurde von mir konstatiert. (Tab. I b verglichen mit Tab. IV b.) Im speziellen machte sich bei den von mir hergestellten Körpern noch der Einfluss des Chlors in den verschiedenen Stellungen bemerklich, indem unverkennbar bei Ortho-, meta- und paraständigem Chlor eine Vertiefung des Farbtones und eine klarere Nuance auftritt. (Tab. IV a verglichen mit b.)

[1]) Nach einer Beobachtung von Zinke reagieren auch die drei Nitraniline nicht mit Dinitrophenylpyridinchlorid. Zinke, Ann. 330, 333.

Die Verkuppelung zweier Triphenylmethankerne durch eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette brachte auf den Gedanken, zu untersuchen, wie die Intensität der Farblösung sich ändert, wenn die Kohlenstoffbrücke nur aus drei Kohlenstoffatomen besteht.

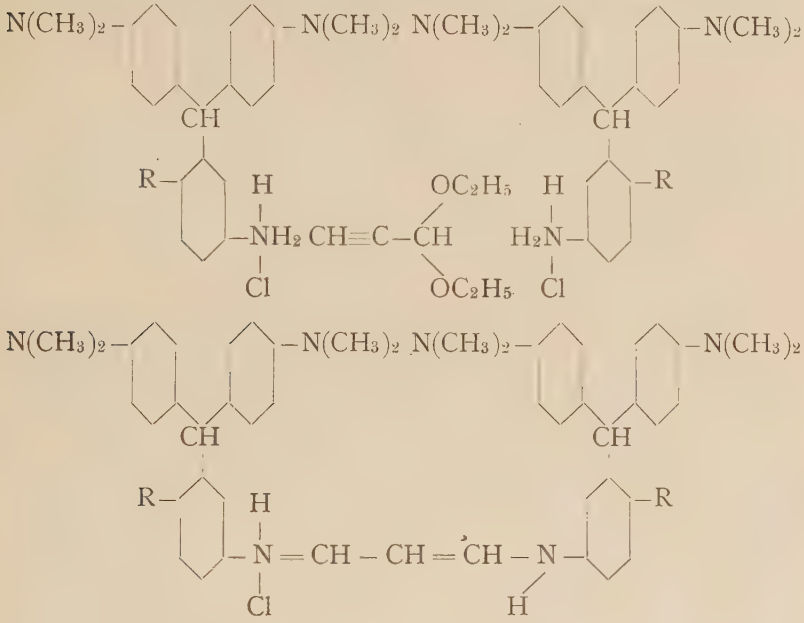


Realisiert werden konnte dieser Gedanke in Hinsicht auf eine von Claisen[1]) erwähnte Reaktion, der Anilin mit Propargylaldehyd erhitzte und so eine Base erhielt, die er als das Dianilid des β-Oxy-Acroleins erkannte.

β-Oxy-Acrolein.

[1]) Claisen, Ber. 36; 3667.

Ich versuchte, ob dies auf Leukobasen ausdehnbar ist. Dies ist in der Tat der Fall; ich gelangte so zu Verbindungen, deren Entstehung sich folgendermassen formulieren lässt:



$+ 2\,C_2H_5\,OH + HCl.$

Die Ausfärbung auf tannierte Baumwolle liefert ein Zeisiggrün; der die fünfgliedrige Kohlenstoffkette auszeichnende blaue Ton ist vollständig zu Verlust gegangen. (Tab. VII. 2.)

Die Beobachtungen von Absorptionsspektren verschiedener Farbstofflösungen sind zahlreich. Jedoch wurden sie mit Spektroskopen ohne Messvorrichtung durchgeführt, resp. als solche wurde eine willkürliche Skala angewandt; auch blieb oft die Konzentration der Lösung bezw. die Dicke der beobachteten Schicht unberücksichtigt, wodurch viele Arbeiten an Bedeutung verloren.

Erst H. Krüss hat zur Bezeichnung der Absorptionsspektren die Wellenlängen des Lichtes und ein sogen. Dunkelheitsmaximum der Absorptionsstreifen eingeführt, welche unter Mitberücksichtigung der sogen. Grenzverdünnung ein exaktes Messen gestatten.

In konzentrierten Lösungen nämlich sieht man gewöhnlich nur einen starken Absorptionsstreifen, welcher sich je nach der Konzentration der Lösung oft fast über das ganze Spektrum ausdehnt. Verdünnt man nun allmählich, so nimmt in demselben Masse die Absorption ab und gestaltet sich zu einem oder mehreren ausgeprägten Absorptionsstreifen.

In konzentrierten Lösungen fliessen natürlich, wenn das Absorptionsspektrum aus mehreren Streifen besteht, die Absorptionsstreifen zu einem starken breiten Streif zusammen. Solche Spektra haben gar keine Bedeutung, weil sie keinen Schluss über die Form und richtige Lage der Streifen gestatten. Um sich ein wahres Bild von dem Spektrum des betreffenden Farbstoffs zu machen, muss man allmählich so weit verdünnen, bis der resp. die Streifen scharf auftreten, durch weitere Verdünnung jedoch zu verblassen anfangen. In diesem Moment zeigt sich erst ein charakteristisches Bild des Spektrums.

Diesen Punkt nennt man Grenzverdünnung [1]). Unter Dunkelheitsmaximum versteht man nun die dunkelste Stelle dieses auf die eben beschriebene Weise erhaltenen Streifens.

J. Formaneck hat nun unter Zugrundelegung dieser Definitionen sehr viele Farbstoffe untersucht und dabei nachgewiesen, dass zwei Farbstoffgruppen, die verschiedene Konstitution besitzen, auch verschiedene Absorptionsspektren aufweisen.

[1]) Formaneck, Qualitative Spektralanalyse (1905) S. 251.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Zahl der Formen der Absorptionsstreifen beschränkt ist. Es gibt ungefähr 12 verschiedene Formen, die bei allen Farbstoffen, die bisher untersucht wurden, wiederkehren. Werden scheinbar andere Formen beobachtet, so hat sich stets herausgestellt, dass Gemische vorlagen.

Man kann also stets erkennen, ob ein Gemisch vorliegt oder ein reiner Farbstoff. In dem vorliegenden speziellen Fall, wo es sich um Triphenylmethanfarbstoffe handelt, tritt ein einziger Streifen auf mit einem Schatten rechts.

Dieses Verhalten zeigen alle von mir untersuchten Körper. Unterschiede, die bei meinen durchaus ähnlich gebauten Körpern vorhanden sind, können, da die Form überall die gleiche ist, sich nur durch die Lage der Streifen kenntlich machen [1]). Dies ist tatsächlich der Fall.

Bei Betrachtung der beigegebenen Kurvenbilder kann man eine Verschiedenheit in der gegenseitigen Lage wahrnehmen.

So sicher man total verschiedene Klassen von Farbstoffen erkennen kann, ist es bisher noch nicht möglich, aus der Lage der Absorptionsstreifen bei Isomeren auf die Stellung der einzelnen Gruppen mit Sicherheit zu schliessen.

Hierzu ist vorerst die völlige Aufklärung der Grundkörper erforderlich, d. h. es sind Beziehungen zu finden zwischen der Stellung ihrer Gruppen im Molekül und der Lage der Absorptionsspektren. (S. Anmerkung.)

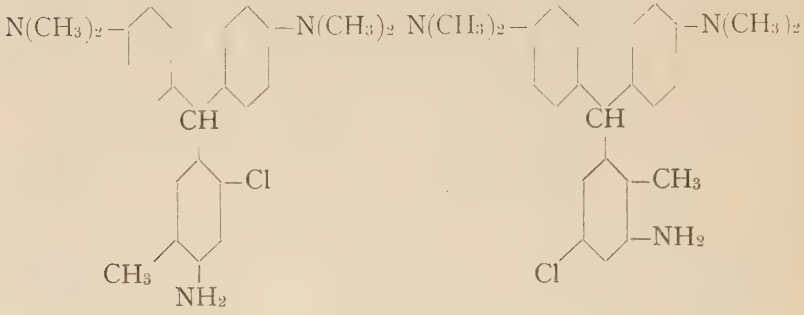
Eines lässt sich auch jetzt schon sagen, nämlich, dass man es mit identischen Farbstoffen zu tun hat, wenn die Absorptionsstreifen sich decken. Diese Tatsache wurde in

[1]) Formaneck, Spektralanalyse S. 225.

Anmerkung. Eine eingehende Untersuchung darüber nehmen Formaneck und Reitzenstein z. Zt. vor, über deren Ergebnisse sie seinerzeit berichten werden.

zwei Fällen nutzbringend verwertet, indem festgestellt wurde, dass die Kondensation von Hydrol mit Parachlororthotoluidin in Salzsäure und Schwefelsäure in demselben Sinne verlaufen sein muss.

Ausser der gleichen Färbung gibt die Spektralanalyse folgenden Aufschluss [1]):



Absorptionsstreifen bei

$\lambda = 617{,}50$ $\lambda = 617{,}64.$

Für die zugehörigen Dianilide ergibt sich:

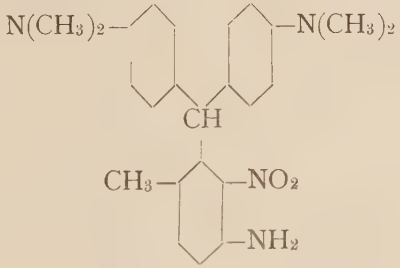
$\lambda = 514{,}20$ $\lambda = 514{,}20.$

[1]) Die Untersuchungen wurden mit einem von J. Formaneck empfohlenen und von der Firma Krüss in Hamburg bezogenen Spektralapparat ausgeführt.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metanitroparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden unter Kühlung in ca. 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Hierauf wurden 1,52 g Metanitroparatoluidin hinzugefügt und das Gemisch 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach beendeter Kondensation, d. h. wenn kein Hydrol mehr nachweisbar ist, wurde das überschüssige Toluidin, nach dem Alkalischmachen mit Natronlauge, im Dampfstrom abgetrieben, angesäuert, einige Zeit mit Tierkohle gekocht und das Filtrat in der Kälte mit Natriumacetat gefällt. Die Leukobase fiel als grünes Pulver aus. Zur Reinigung wurde wiederholt in Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat gefällt. Schliesslich wurde der Körper aus Toluol-Ligroin umkristallisiert. Schmelzpunkt 208°.



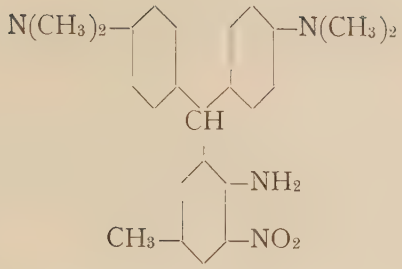
Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Metanitroparatoluidin in Salzsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, die einem Hundertel Molekül (= 0,95 g) entsprach. Hierauf wurden 1,52 g Metanitroparatoluidin hinzugefügt und das Gemisch 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde mit Natronlauge übersättigt, das überschüssige Metanitroparatoluidin im Dampfstrom abgetrieben, die zurückbleibende Base in Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und mit Ammoniak gefällt. Es wurde ein gelblicher Körper erhalten. Das Produkt fällt bedeutend schöner aus, wenn man die Fällung unter Schütteln in kleinen Portionen ausführt; es resultierte so ein reingelber Körper. Auf dem Filter, auf Ton und auf dem Exsikkator nahm er indessen beim Versuch, ihn zu trocknen, schmierige Beschaffenheit an, resp. es trat teilweise Verharzung ein. Bei einem Ansatz gelang es, durch Äther einen violetten Körper zu isolieren, doch blieben alle weiteren Versuche, diesen wieder zu isolieren, erfolglos. Auch führte die Kondensation in alkoholisch-salzsaurer Lösung zu keinem besseren Resultat.

Die Kondensation verlief nicht quantitativ, der grösste Teil des angewandten Nitrotoluidin (Schmp. 116°) wurde zurückgewonnen.

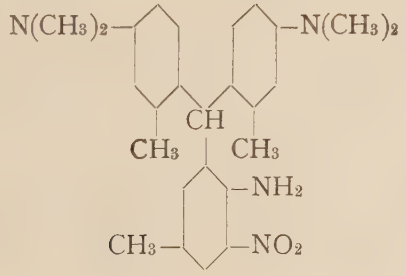
Bei einem weiteren Ansatz wurde das Kondensationsprodukt, um ein Verharzen zu vermeiden, in viel Wasser gegossen (nach dem Entfernen des Toluidins), mit Ammoniak gefällt und ohne Druck filtriert. Aber auch hier trat nach kurzer Zeit Verharzung ein.



Durch Oxydation der Leukobase in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein blauer Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metanitroparatoluidin in Salzsäure.

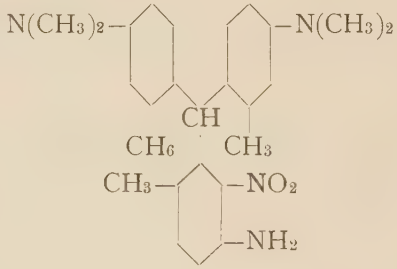
Die Kondensation war nach 8 Stunden beendet. Es wurde mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und das überschüssige Toluidin mit Wasserdampf abgeblasen. Es hinterblieb ein Rückstand, der in Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und mit Ammoniak gefällt wurde. Die Leukobase stellte ein gelbes Pulver dar, das an der Luft beim Abfiltrieren grün wurde und eine harzige Beschaffenheit annahm. Die zähflüssige grüne Masse konnte nicht in kristallinische Form übergeführt werden.



Durch Oxydation mit Chloranil entstand ein blauer Farbstoff, der tannierte Baumwolle mit dieser Farbe anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metanitroparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Es wurde mit Hilfe von Schwefelsäure Monohydrat mehrere Tage kondensiert. Das überschüssige Toluidin wurde nach dem Alkalischmachen mit Wasserdämpfen abgetrieben und nach dem Ansäuren des Destillationsrückstandes und Kochen mit Tierkohle die Leukobase als bräunliches Pulver gefällt. Sie wurde durch Umlösen gereinigt.



Durch Oxydation entstand ein grüner Farbstoff.

Kombination der eben beschriebenen 4 Leukobasen mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metanitroparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid verlief resultatlos.

Desgleichen von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Metanitroparatoluidin in Schwefelsäure; von Tetramethyl-

diamidoditolylhydrol mit Metanitroparatoluidin in Salzsäure und von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metanitroparatoluidin in Schwefelsäure.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paranitroorthotoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die obige Leukobase wurde mit Dinitrophenylpyridinchlorid in amyl-äthylalkoholischer Lösung 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Reaktion trat nicht ein. Die Lösung besass die Farbe der Leukobase (grün). Es wurde zur Trockne verdampft, das unveränderte Dinitrophenylpyridinchlorid mit Wasser aufgenommen und mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag war rot.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthonitroparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

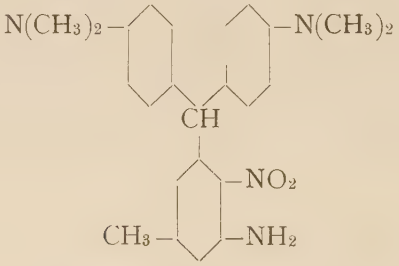
Der Versuch wurde in äthylalkoholischer Lösung vorgenommen. Es trat keine Reaktion ein. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und im wässerigen Auszug das Dinitrophenylpyridinchlorid mit Alkali nachgewiesen.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paranitroorthotoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Der Versuch verlief gleichfalls negativ. Auch die Versuche, die mit den übrigen Nitroleukobasen ausgeführt wurden, verliefen resultatlos.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paranitrometatoluidin in Schwefelsäure.

Die Kondensation war nach 8tägigem Erwärmen beendet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Leukobase in der Kälte mit Ammoniak gefällt und aus Toluol-Ligroin (Siedep. 50—80°) umkristallisiert. Für die Analyse wurde fraktioniert kristallisiert. Auf diese Weise gereinigt, stellte die Substanz ein weissgraues Pulver dar.



Analyse:

0,1353 g Substanz ergaben 16,0 ccm Stickstoff bei 16,7° und 759 mm B.

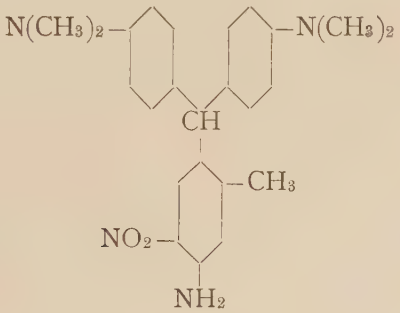
Berechnet:	Gefunden:
N = 13,85 %	N = 13,70 %

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paranitrometatoluidin in Salzsäure.

Zur Anwendung gelangten 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol gelöst in soviel Salzsäure, als einem Hundertel Molekül entspricht (0,95 g 40 %) und der Lösung 1,52 g Paranitro-

metatoluidin zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum Verschwinden des Hydrols auf dem Wasserbade erwärmt, was ca. 4 Wochen in Anspruch nahm. Die Base wurde durch Natriumazetat als grünlicher Körper gefällt, nachdem sie vorher in salzsaurer Lösung mit Tierkohle gekocht war. Sie liess sich aus Toluol-Ligroin umkristallisieren und stellte so gereinigt ein mattgrünes Pulver dar.



Analyse:

0,1750 g Substanz ergaben bei 17 ° und 747 mm 21,8 ccm N.

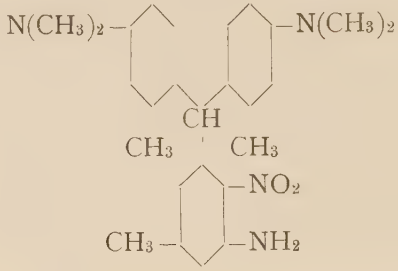
Berechnet:	Gefunden:
N = 13,86 %	N = 13,88 %

Durch Oxydation entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle blau anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paranitrometatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in der bezeichneten Menge Salzsäure ($^1/_{100}$ Molekül) gelöst und hierzu 1,52 g Paranitrometatoluidin gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 8 Tage auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe keine Reaktion auf unverändertes Hydrol mehr lieferte. Hierauf wurde die Leukobase mit Natriumazetat gefällt als bräun-

licher Niederschlag. Durch Lösen in wenig Toluol und Fällen mit Gasolin konnte er rein erhalten werden.

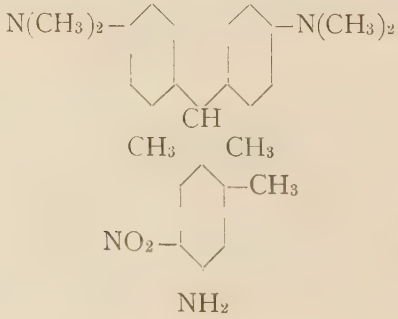


Bei der Oxydation entstand eine sehr schwach grüne Lösung, die tannierte Baumwolle mit dieser schwachhellgrünen Nuance anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paranitrometatoluidin in Salzsäure.

Die Kondensation mit den berechneten Mengen Ausgangsmaterial war nach 12tägigem Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Das Kondensationsprodukt wurde in Wasser gegossen, in einer Kältemischung abgekühlt und von festen Nebenprodukten abfiltriert. Hierauf wurde vorsichtig mit Soda, die sich am geeignetsten erwies, in geringem Überschuss die Base gefällt.

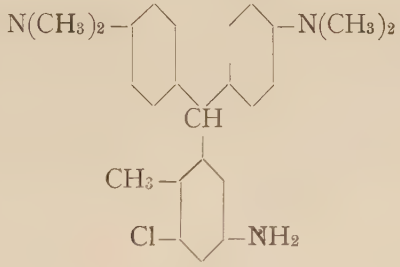
Auf diese Weise wurde sie als gut aussehendes braunes Pulver erhalten. Nach dem Trocknen wurde dasselbe mehrmals mit Petroläther ausgekocht und bei ca. 60° getrocknet.



Durch Oxydation wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

Kondensation von Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Die Kondensation war nach ca. 6tägigem Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und unter Eiskühlung die Fällung der Leukobase als grünlich-graues Pulver mit Natriumacetat vorgenommen. Sie liess sich aus Toluol und Ligroin (Sdep. 50—80 °) umkristallisieren und stellte so ein bräunliches Pulver dar.



Analyse:

I. 0,1633 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 19 ° und 748 mm.
II. 0,1889 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 16 ° und 738 mm.

Berechnet für	Gefunden:
N = 10,68 %	N = I. 10,53; II. 10,37 %

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung in der Hitze entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle grün färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Salzsäure.

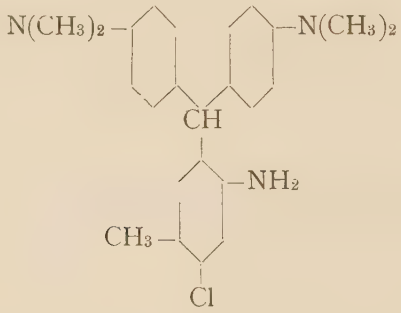
2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in Salzsäure eingetragen, die 0,95 g (40 %) in ca. 30 ccm Wasser enthielt und das Ganze bis zum Verschwinden des Hydrols auf dem

Wasserbade erwärmt. Dies war nach 8tägigem Erwärmen der Fall. Die Leukobase wurde aus der salzsauren Lösung mittelst Natriumacetat als hellgrauer Körper gefällt, der bald an der Luft grüne Färbung annahm. In trockenem Zustand stellte er ein schön olivengrünes Pulver dar.

Obgleich sich der Körper bei der Vorprobe aus Toluol-Petroläther umkristallisieren liess, versagte dieses Mittel bei der Hauptkrystallisation.

Er wurde deshalb in wässriger, schwefliger Säure gelöst und in der Kälte mit essigsaurem Natron gefällt als hellgraues Pulver, das durch oberflächliche Oxydation blassgrau wurde. Nach dieser Behandlung lässt sich die Base aus Äthylalkohol umkristallisieren.

Schmelzp. 100° (unscharf).



Analyse:

0,0825 g Substanz gaben 8,8 ccm Stickstoff bei 16° und 738 mm B.

Berechnet für:	Gefunden:
N = 10,68 %	N = 16,64 %

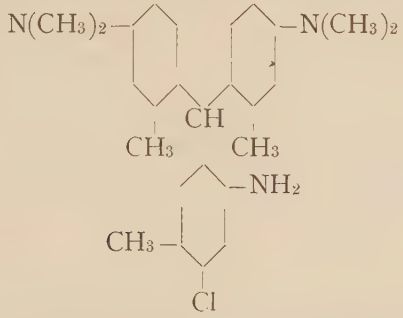
0,1251 Substanz gaben 0,3352 g CO_2 und 0,0815 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
C = 73,28 %	C = 73,07 %
H = 7,12 %	H = 7,23 %

Durch Oxydation wurde ein Farbstoff erhalten, welcher tannierte Baumwolle dunkelblau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthochlorparatoluidin in Salzsäure.

2,9 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und mit 1,4 g Orthochlorparatoluidin versetzt. Nach 17tägigem Erwärmen auf dem Wasserbad war kein Hydrol mehr nachzuweisen. Es wurde mit Wasser verdünnt und die Base mit Soda gefällt als klebrige, braune Masse. Durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und Fällen mittelst sämtlicher gebräuchlicher Mittel gelang es nicht, die Base anders als klebrige Masse zu erhalten. Auch durch Lösen in Toluol und Fällen mit Ligroin gelang es nicht, sie in anderer Form zu gewinnen.

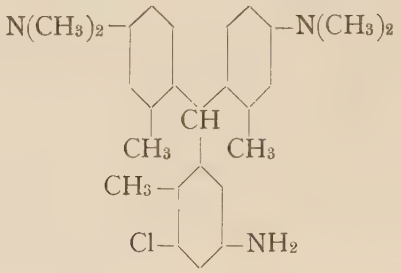


Durch Oxydation der Leukobase in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein mattgrüner Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure.

2,9 g Hydrol wurden in ca. 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und nach Zugabe von 1,4 g Toluidin 4 Wochen auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit

war die Kondensation beendet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde von Verunreinigungen resp. festen Nebenprodukten abfiltriert und die Base mit Ammoniak gefällt. Der braune Niederschlag entstand erst nach längerem Stehen. Durch mehrmaliges Lösen in Salzsäure und Eisessig, Kochen mit Tierkohle und Fällen wurde die Base rein erhalten.



Analyse:

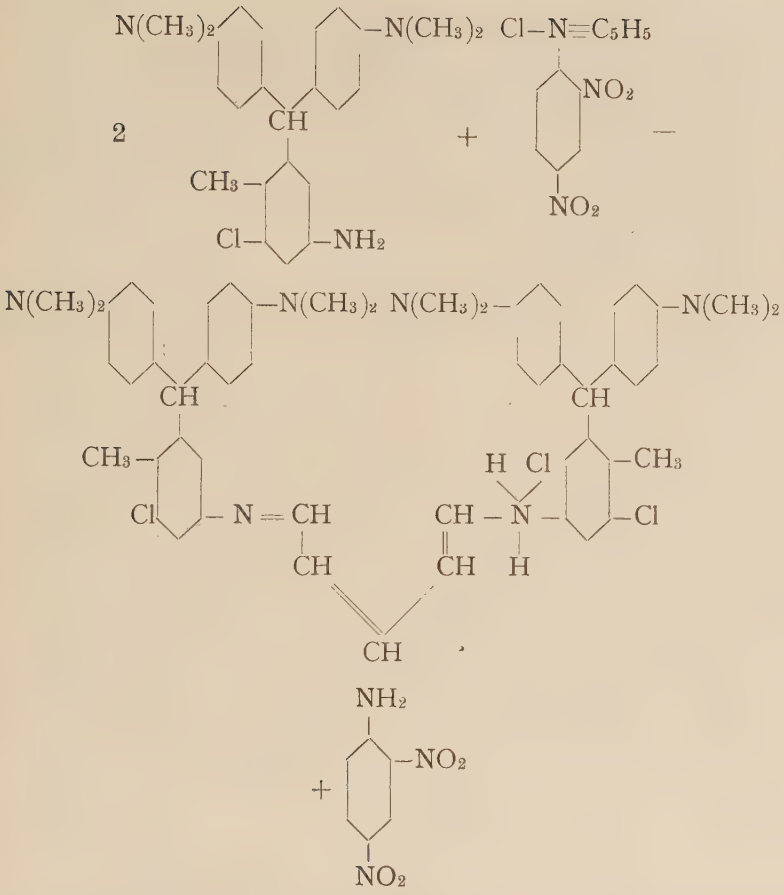
0,1126 g Substanz ergaben 9,8 ccm Stickstoff bei 19° und 740 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
N = 9,97 %	N = 9,73 %

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein Farbstoff erhalten, der tannierte Baumwolle mattgrün färbte.

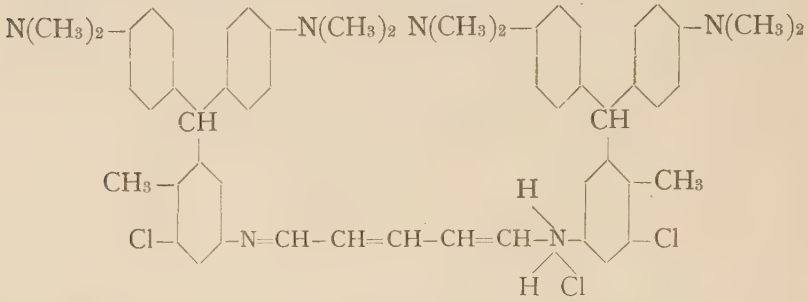
Kondensation der Leukobase aus Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure und Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g der Leukobase wurden mit der berechneten Menge Dinitrophenylpyridinchlorid (0,71 g) in Reaktion gebracht, in einer benzolalkoholischen Lösung. Die Reaktion trat sofort ein, indem sich die Flüssigkeit rot färbte. Hierauf wurde noch kurze Zeit gekocht und Benzol nebst Alkohol abgedampft. Der rote Rückstand bestand im wesentlichen aus einem Dianilid und Dinitranilin, laut folgender Gleichung:



Obiges Dianilid ist in Schwefelkohlenstoff löslich, während Dinitranilin darin unlöslich ist. Der rote Rückstand wurde daher mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und das Extraktionsmittel verdampft. Der Rückstand vom Schwefelkohlenstoff wurde mit Alkohol aufgenommen und nach dem Filtrieren mit Wasser verdünnt, nach längerem Stehen setzte sich das zur Beurteilung der eingetretenen Reaktion wichtige Dinitranilin in den charakteristischen gelb-grünlichen Kristallen ab. Nach dem Umkristallisieren zeigten sie den Schmelzpunkt 182 °.

Die Leukobase selbst liess sich aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren. Auch konnte sie durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Natronlauge rein als freie Base erhalten werden. Arbeitete man mit vollständig reinen Ausgangsmaterialien, so wurde die Base als schön kristallinisches, dunkelrotes Pulver erhalten, das zur Analyse nochmals umkristallisiert wurde.



Analyse:

I. 0,1208 g Substanz ergaben 11,0 ccm Stickstoff bei 22° und 749 mm.

II. 0,1284 g Substanz ergaben 11,4 ccm Stickstoff bei 15,5° und 735 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
N = 9,90 %	I.	II.
freie Base	N = 10,16 %	10,05 %

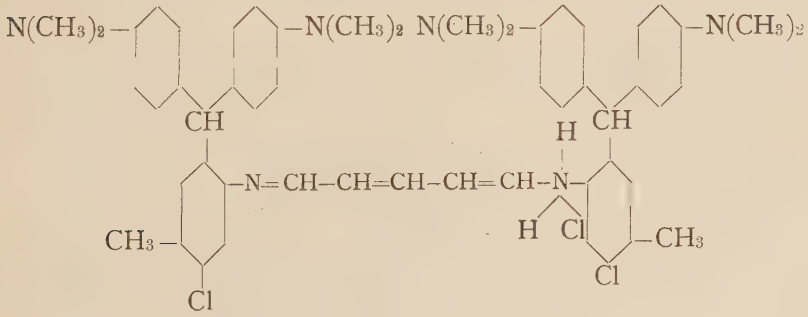
Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand ein dunkelgrüner Farbstoff, der tannierte Baumwolle mit dieser Farbe anfärbte.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthochlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Interessant ist die Tatsache, dass die einfachen Chlortoluidine und zum Teil die Leukobasen schon in der Kälte

beim trockenen Zusammenbringen reagierten, indem aus den beiden weissen Komponenten ein rotes Reaktionsprodukt entstand. Die Reaktion wurde selbstverständlich stets, trotz dieser Tatsache unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels bewirkt. 2 g Base wurden in äthyl-amylalkoholischer Lösung gekocht, bis Reaktion eingetreten war, die sich durch Farbenänderung der Flüssigkeit anzeigte. Es wurde noch 10 Minuten in gelindem Sieden erhalten und erkalten lassen.

Alsbald schied sich eine geringe Menge eines violett schimmernden Körpers ab; das Filtrat wurde zur Trockne verdampft und auf diese Weise eine zähe, grüne Masse erhalten. Der grüne Rückstand, der aus der neuen Leukobase und Dinitranilin besteht, wurde mit Schwefelkohlenstoff, in dem Dinitranilin unlöslich ist, extrahiert. Der Rückstand vom Schwefelkohlenstoff-Auszug stellte durch geringe Nebenprodukte verunreinigtes Dinitranilin dar. Es wurde isoliert und am Schmelzpunkt 182° nachgewiesen. Der Rückstand vom Schwefelkohlenstoff-Auszug wurde mit Äthyl-Alkohol aufgenommen und mit wässriger Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit orangefarben wurde, nach längerem Stehen schieden sich orangefarbene Kristalle ab.



Analyse:

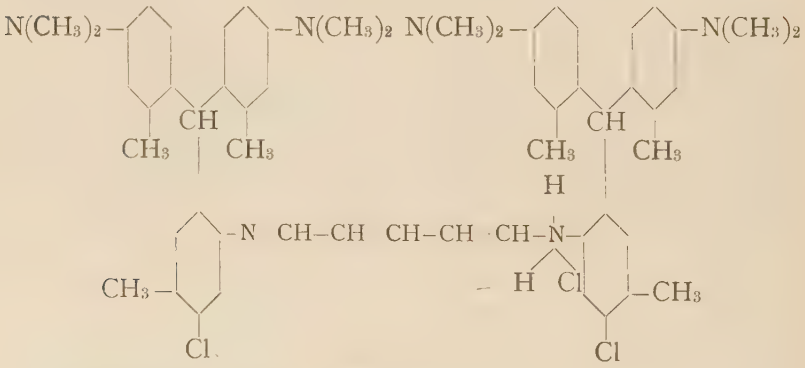
0,1652 g Substanz lieferten 14 ccm Stickstoff bei 19° und 759 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
N = 9,51 %	N = 9,72 %

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle dunkelblau anfärbte.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthochlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Da keine kristallinische Leukobase, sondern nur ein harziges Produkt gewonnen werden konnte, konnte auch die Reaktion mit Dinitrophenylpyridinchlorid nur qualitativ ausgeführt werden. Ein wohlcharakterisiertes Dianilid wurde nicht isoliert.



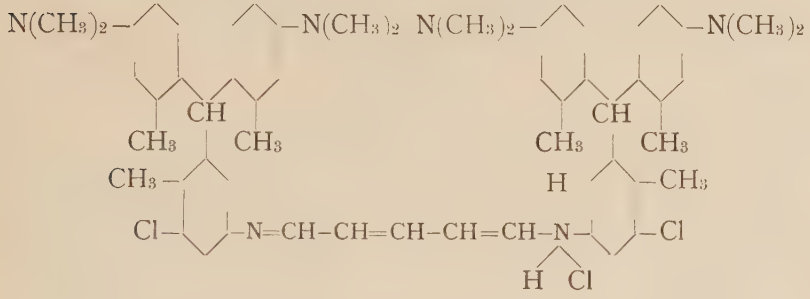
Durch Oxydation mit Chloranil in essigsaurer-alkoholischer Lösung entstand ein bläulicher Farbstoff.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in Benzol gelöst und hierzu eine alkoholische Lösung von 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid

gegeben. Das Ganze wurde $^1/_4$ Stunde im Sieden erhalten und darauf das Lösungsmittel verdampft.

Da das Dianilid in Schwefelkohlenstoff löslich war, wurde mit diesem Mittel aufgenommen und die Base nach dem Verjagen desselben als roter Rückstand erhalten. Letzterer wurde in salzsäurehaltigem Methylalkohol gelöst und nach dem Filtrieren mit Natronlauge als freie Base gefällt. Die Verbindung stellt einen gelborangefarbenen Körper dar.



Analyse:

0,1865 g Substanz ergaben 15,6 ccm Stickstoff bei 17° und 747 mm.

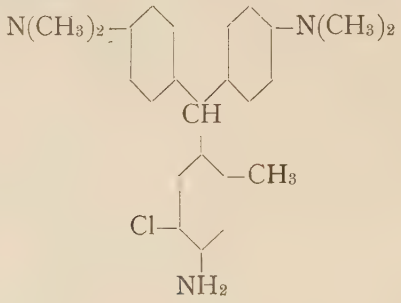
Berechnet für:	Gefunden:
N = 9,29 %	N = 9,53 %

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle grün anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Parachlormetatoluidin in Salzsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 0,95 g Salzsäure gelöst und hierzu 1,41 g Parachlormetatoluidin gegeben. Nach 8tägigem Erwärmen auf 100° war kein Hydrol mehr nachzuweisen. Es wurde mit Wasser verdünnt, abfiltriert

und unter Eiskühlung mit Natriumacetat die Leukobase als hellgraues Pulver gefällt. Sie liess sich aus Toluol-Ligroin (Siedep. 50°) umkristallisieren und stellte so ein braunes Pulver vor. Die Ausbeute ist indessen sehr gering, auch war das so erhaltene Pulver äusserst spröde. Schön kristallinisch wurde die Base erhalten durch Lösen in Toluol und Verdunstenlassen des Lösungsmittels. Schmp. 177°. Graublaues Pulver.



Analyse:

0,1312 g Substanz ergaben bei 19° und 750 mm 12,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
N = 10,68 %	N = 10,81 %

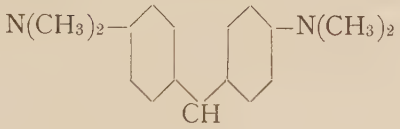
Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entsteht ein blauer Farbstoff.

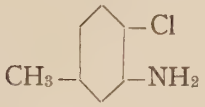
Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Parachlormetatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Reaktion war nach ca. 14 Tagen beendet, da sich nach dieser Zeit kein Hydrol mehr nachweisen liess. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Ammoniak abgestumpft.

Die Ausfällung der Base wurde mit Natriumacetat vorgenommen. Sie schied sich als hellgrauer Körper ab. In

Alkohol und Äther, sowie in Ligroin ist er schwer löslich. Beim Reinigen wurde mit Vorteil davon Gebrauch gemacht, indem er mit diesen Mitteln ausgekocht, sehr an Reinheit gewann. Die vollständige Reinheit wurde erzielt durch Lösen des Körpers in Toluol und teilweises Verdunstenlassen des Lösungsmittels.





Analyse:

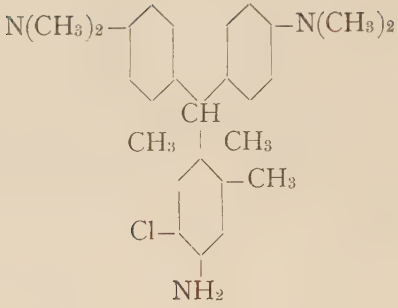
0,1314 g Substanz ergaben 12,4 ccm Stickstoff bei 21° und 753 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
N = 10,68 %	N = 10,63 %

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entsteht ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle blau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlormetatoluidin in Salzsäure.

Die Kondensation war nach 14 Tagen beendet. Durch Fällen in der Kälte konnte die Base nur teerartig erhalten werden. Durch mehrmaliges Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und abermaliges Fällen wurde sie in besserer Form erhalten. Hier, wie in anderen Fällen erwies sich auch ein Lösen in der Kälte in wässriger, schwefliger Säure und nachheriges Fällen als ein ausgezeichnetes Mittel die gewünschte Verbindung in tadelloser Form zu erhalten.



Analyse:

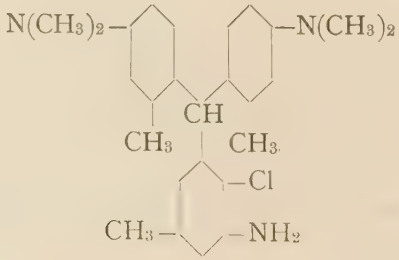
0,1342 g Substanz ergaben 12,05 ccm Stickstoff bei 20° und 750 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
N = 9,97 %	N = 10,09 %

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand ein mattgrüner Farbstoff.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlormetatoluidin in Schwefelsäure.

Die Kondensation war nach etwa 14 Tagen beendet. Die Leukobase wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert und in der Kälte mit Natriumacetat gefällt. Die gefällte Leukobase sah grau aus, wurde aber beim Stehen schwärzlich und behielt diese Farbe auch nach mehrmaligem Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und darauffolgendem Fällen.



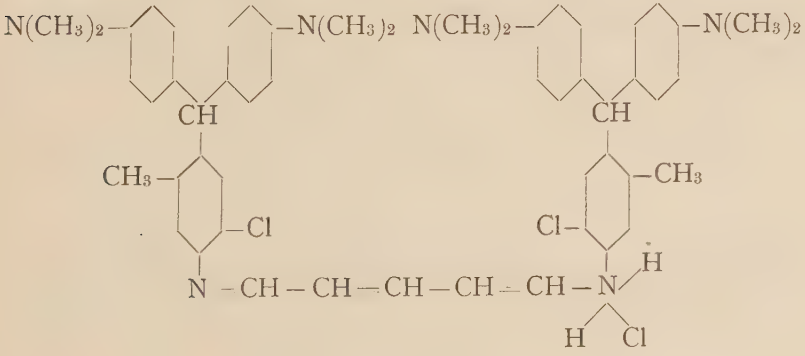
Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine Lösung, welche tannierte Baumwolle bräunlich anfärbte.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlormetatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in Benzol gelöst und mit 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol versetzt. Geschah dieses in der Wärme, so trat sofort Reaktion ein, die durch $^1/_4$ stündiges Kochen vervollständigt wurde.

Da das neue Dianilid in Schwefelkohlenstoff löslich war, wurde mit diesem Mittel aufgenommen und der Rückstand solange ausgezogen, bis das Extraktionsmittel farblos wurde. Der Rückstand, der im wesentlichen aus Dinitranilin bestand, verunreinigt durch gefärbte Körper, wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt; nach längerem Stehen schied sich Dinitranilin in den bekannten gelblich-grünen Kristallen ab. Schmelzp. 182 °.

Die Leukobase stellte nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs einen roten, glasigen Rückstand dar, aus dem die freie Base durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und Fällen mit verdünnter Natronlauge gewonnen wurde. Sintert bei 95 °, schmilzt bei 105 ° unscharf.



Analyse:

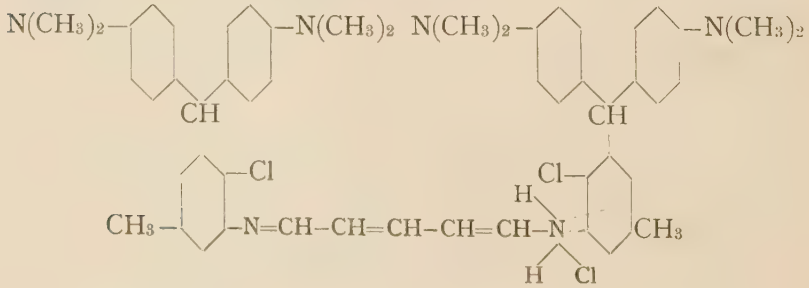
0,1154 g Substanz gaben 10,6 ccm Stickstoff bei 21° und 748 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,90 %	N = 10,28 %

Durch Oxydation entstand ein dunkelblauer Farbstoff, der tannierte Baumwolle mit dieser Farbe anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlormetatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden mit 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid in alkoholisch-benzolischer Lösung einige Zeit im gelinden Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde filtriert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und dieser verdampft. Die hinterbleibende bräunliche, klebrige Masse, die im wesentlichen aus dem neuen Dianilid bestand, wurde in reiner Form als freie Base gewonnen durch Aufnehmen mit Methylalkohol und Fällen mit verdünnter Natronlauge. Die Base fiel als schön rotes Pulver aus. Es wurde getrocknet und hiernach durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von anhaftender Natronlauge befreit. Nach dem abermaligen Trocknen stellte der Körper ein orangerotes Pulver dar. Es sintert bei 75° und schmilzt bei 110°.



Analyse:

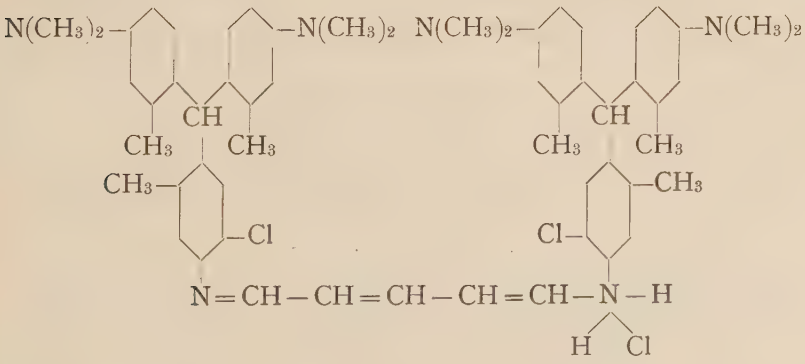
0,1420 g Substanz ergaben 12,5 ccm Stickstoff bei 16° und 761 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,90 %	N = 10,37 %

Bei der Oxydation wurde ein Farbstoff erhalten, welcher tannierte Baumwolle dunkelblau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlormetatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in Benzol gelöst und hierzu 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol gegeben. Nach kurzem Sieden war die Reaktion zu Ende. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel abgedampft, wobei ein roter Rückstand hinterblieb. Derselbe wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und letzterer verdampft. Durch Behandeln mit Tierkohle wurde das Dianilid nahezu rein erhalten. Völlig gereinigt stellte es ein rötlich-braunes Pulver vor, welches bei 85° sintert.



Analyse:

0,1620 g Substanz ergaben 13,6 ccm Stickstoff bei 21° und 748 mm.

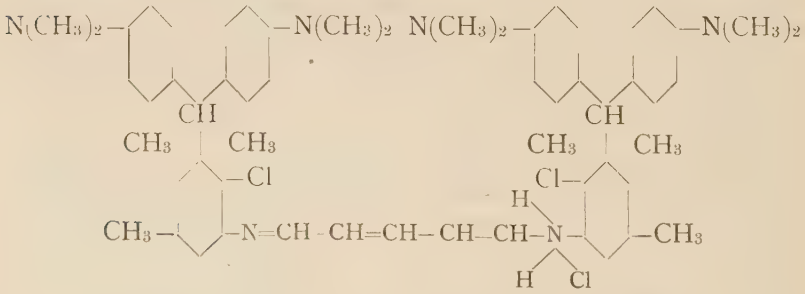
Berechnet:	Gefunden:
N = 9,29 %	N = 9,40 %

Bei der Oxydation entstand eine schwach grüne Lösung, die tannierte Baumwolle mit dieser Nuance anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlormetatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die berechneten Mengen der Komponenten wurden zur Einwirkung gebracht. Eine deutliche Farbenveränderung konnte nicht beobachtet werden. Der bräunliche Rückstand löste sich fast vollständig in Schwefelkohlenstoff. Dinitranilin konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Rückstand vom Schwefelkohlenstoffauszug wurde in Alkohol gelöst und mit Natronlauge gefällt und stellte einen bräunlichen Körper dar.

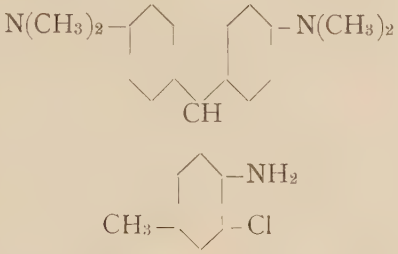


Durch Oxydation entstand eine schwach braune Lösung, die kaum Farbeneigenschaften besass.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Metachlorparatoluidin in Salzsäure.

Nach 8 Tagen konnte kein Hydrol mehr nachgewiesen werden. Die saure Lösung wurde mit Tierkohle und etwas Zinkstaub gekocht und nach dem Filtrieren mit essigsaurem

Natron in der Kälte gefällt. Die Base fiel klebrig aus und konnte durch Umlösen nicht anders erhalten werden. Dagegen liess sie sich gut aus Alkohol umkristallisieren, in dem sie sich mit rotvioletter Farbe löst. Der Körper sintert bei 95 ° und schmilzt bei 105 °.



Analyse:

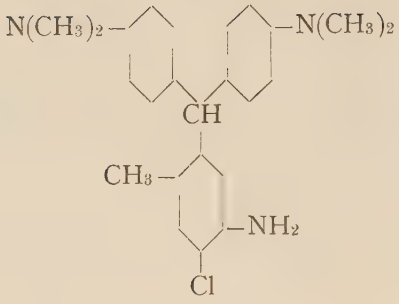
0,1233 g Substanz gaben bei 15 ° und 744 mm 11,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,68 %	N = 10,89 %

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand ein blauer Farbstoff.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metachlorparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und hierzu 1,41 g Metachlorparatoluidin gegeben. Die Lösung wurde 8 Tage auf dem Wasserbad erwärmt, nach welcher Zeit kein Hydrol mehr nachweisbar war. Es wurde hierauf mit Ammoniak die stark saure Lösung abgestumpft und schliesslich mit essigsaurem Natron gefällt. Die Leukobase fiel als blassblaues Pulver aus. Durch Lösen in absolutem Alkohol und längeres Stehenlassen resp. Reiben an den Glaswänden liess sie sich analysenrein erhalten und repräsentierte so ein bläulich-graues Pulver. Schmelzp. 170 °.



Analyse:

0,2355 g Substanz ergaben 22,5 ccm Stickstoff bei 16 ° und 742 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,68 %	N = 10,77 %

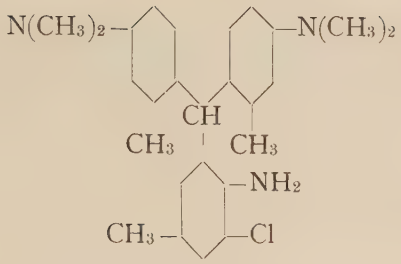
Durch Oxydation entstand eine blaugrüne Farbstofflösung, die tannierte Baumwolle intensiv grün anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metachlorparatoluidin in Salzsäure.

In die Lösung von 2,9 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure wurden 1,4 g obigen Toluidins eingetragen und die Mischung 8 Tage auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Es wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Tierkohle gekocht.

Die Fällung der Base wurde mit Ammoniak vorgenommen. Beim Absaugen, sowie einigem Stehen an der Luft wurde sie teerartig.

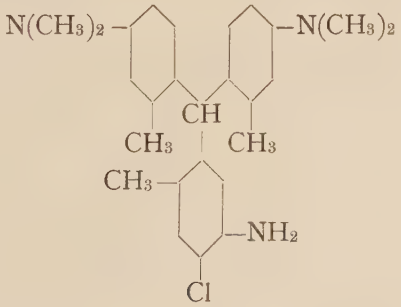
Am besten gelang es noch, sie in annehmbarer Form zu erhalten, durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und etwas Zinkstaub und fraktionierter Fällung mit Soda.



Die Base sieht bräunlich-gelb aus und liefert bei der Oxydation eine schwachblaue Farbstofflösung.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metachlorparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

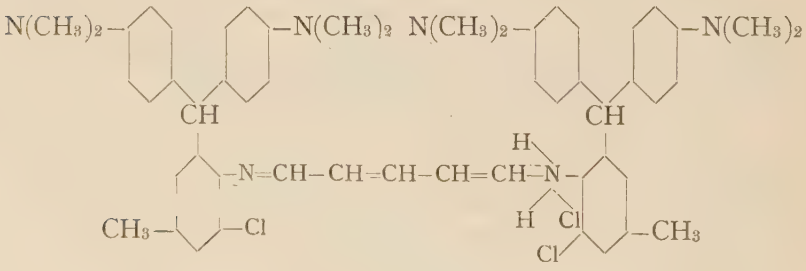
Die Kondensation war nach 2 Wochen beendet. Die Base wurde mit Ammoniak gefällt und behufs Erzielung grösserer Reinheit in Eisessig gelöst, mit Tierkohle gekocht und wiederum gefällt als brauner Niederschlag.



Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine bräunliche Lösung, die kaum Farbeeigenschaften besass.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metachlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g obiger Base wurden mit 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid in einer Lösung von absolutem Alkohol und Toluol zur Reaktion gebracht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein bräunlich-roter Rückstand, aus dem die gewünschte Base mittelst Schwefelkohlenstoff extrahiert wurde. Dieser ist wohl mit das beste Mittel zu ihrer Isolierung, da das als Nebenprodukt entstehende Dinitranilin darin unlöslich ist. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde die Base mit Alkohol aufgenommen und mittelst Natronlauge gefällt.



Analyse:

0,1145 g Substanz lieferten 10,2 ccm Stickstoff bei 17° und 745 mm.

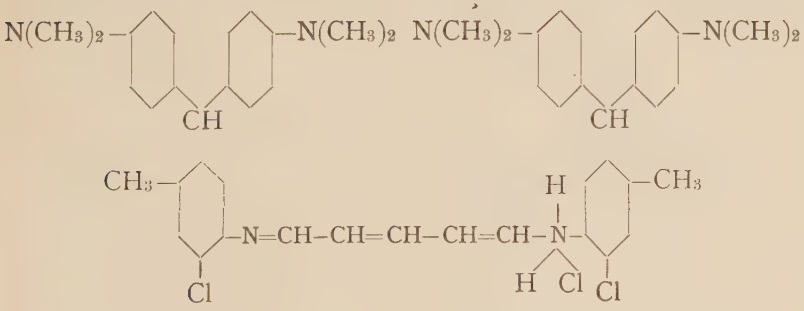
Berechnet:	Gefunden:
N = 9,90 %	N = 10,13 %

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle blau anfärbte.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metachlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in Alkohol-Benzol gelöst und hierzu Dinitrophenylpyridinchlorid in der berechneten Menge zugegeben. Das Ganze wurde am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, bis eine deutliche Farbenveränderung eingetreten war. Dann wurde nach dem Verjagen des Lösungsmittels mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und dieser verdampft. Als Rückstand blieb ein rötlicher Körper.

Fein zerrieben konnte er durch längeres Kochen zum grössten Teil in Methyalkohol gelöst werden und kristallisierte daraus in gelblichen Flocken. Schmelzpunkt 175 °. Die freie Base wurde durch Fällen der salzsauren Lösung mittelst Kalilauge gewonnen.



Analyse:

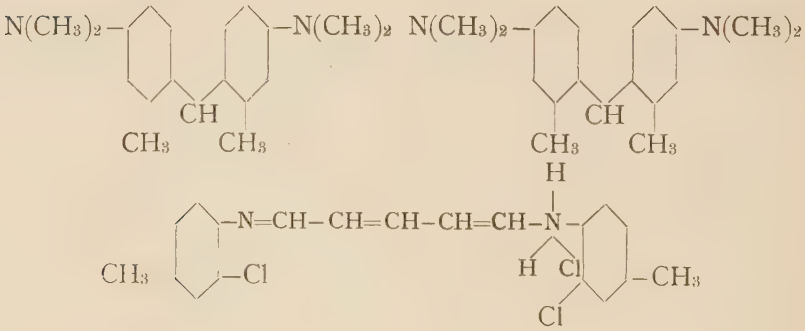
0,0846 g Substanz ergaben 7,3 ccm Stickstoff bei 16 ° und 761 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,90 %	N = 10,07 %

Die Leukobase wurde in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil zum Farbstoff oxydiert. Seine Lösung färbte tannierte Baumwolle dunkelgrün.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Metachlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in absolutem Alkohol und Toluol gelöst und mit 0,7 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol versetzt. Das Gemisch wurde einige Zeit in gelindem Sieden erhalten, wobei allmählich bräunlich-rote Färbung eintrat. Das Kondensationsprodukt wurde nach dem Vertreiben des Alkohols mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Nach dem Verdunstenlassen des letzteren resultierte die Base als braunroter Körper, der nach dem Reinigen als eine gelbrote Substanz erhalten wurde. Sie sintert bei 65° und schmilzt bei 95°.



Analyse:

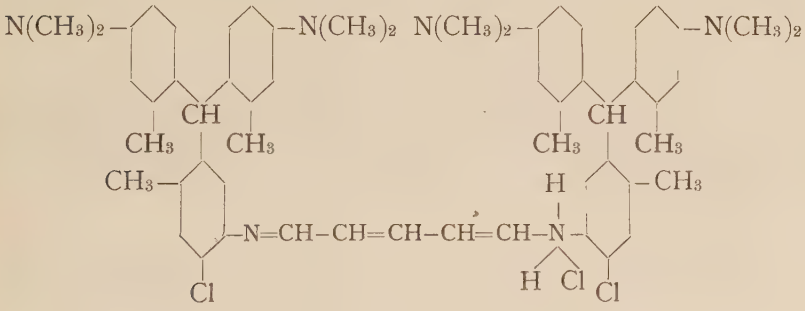
0,1220 g Substanz ergaben 10 ccm Stickstoff bei 15° und 744 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,93 %	N = 9,39 %

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand ein blauer Farbstoff.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Metachlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

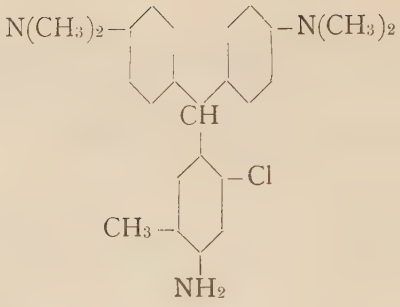
2 g obiger Base wurden in Alkohol und Toluol gelöst und mit einer alkoholischen Dinitrophenylpyridinchloridlösung versetzt. Das entstandene braune Kondensationsprodukt wurde in derselben Weise gereinigt wie das vorige. Mittelst Toluol-Ligroin lässt sich seine Reinheit erhöhen.



Durch Oxydation mittelst Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht eine schwachgrüne Lösung.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlororthotoluidin in Salzsäure.

Die Kondensation ist in zwei Tagen beendet. Aus der von geringen festen Produkten abfiltrierten und gekühlten Lösung wurde die Base mittelst Natriumacetat als schön weisser Niederschlag gefällt, der indessen beim Abfiltrieren blassblaue Farbe annimmt. Die Base lässt sich gut aus Toluol umkristallisieren. Schmelzp. 210°.



Analyse:

0,1387 g Substanz gaben 12,9 ccm Stickstoff bei 21° und 753 mm.

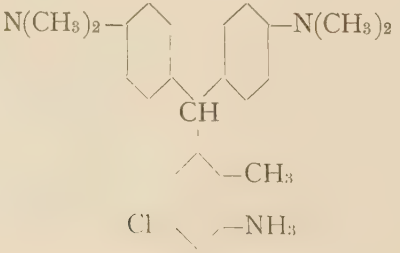
Berechnet:	Gefunden:
N = 10,68 %	N = 10,48 %

Durch Oxydation mittelst Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle blau mit einem Stich ins Rötliche anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Parachlororthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Nach 14 Tagen war die Kondensation beendet. Die Leukobase wurde aus der schwefelsauren Lösung in Form eines bläulichen Pulvers erhalten, das sich aus Alkohol umkristallisieren liess. Schmelzp. 154°.

Die Ausfärbungen waren in beiden Fällen völlig gleich. Die Farbe besitzt einen blauen Ton.



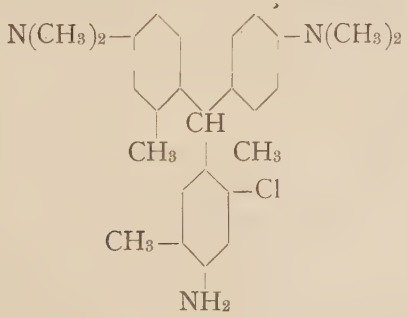
Analyse:

0,0990 g Substanz gaben 9,2 ccm Stickstoff bei 17° und 737 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,68 %	N = 10,44 %

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlororthotoluidin in Salzsäure.

Die Kondensation war nach einigen Tagen beendet. Durch Natriumacetat entstand ein brauner Niederschlag, der jedoch stets harzig ausfiel. Es gelang schliesslich, ihn analysenrein zu erhalten, indem er in äusserst verdünnter alkoholisch-wässriger Lösung mittelst Natriumacetat gefällt wurde. Er stellte so hellgraue Flocken vor; durch längeres Stehenlassen resultierte ein schön kristallinisches bräunliches Pulver.



Analyse:

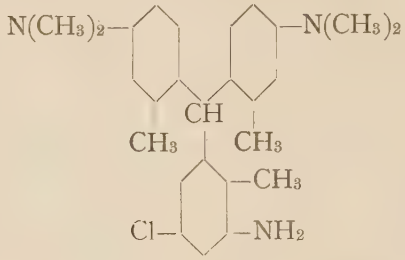
0,0921 g Substanz gaben 8,0 ccm Stickstoff bei 16° und 758 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,97 %	N = 10,10 %

Durch Oxydation mittelst Chloranil entstand eine mattgrüne Lösung, die tannierte Baumwolle mit diesem Tone anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlororthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Der Versuch war nach 2 Wochen beendet. Die neue Substanz stellte nach der Isolierung ein bräunliches Pulver dar, das sich durch Umkristallisieren aus Toluol-Ligroin erhalten liess.

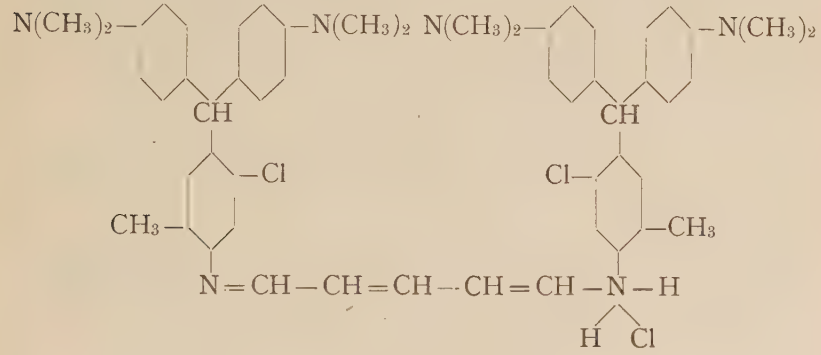


Bei der Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine schwach grüne Lösung, die tannierte Baumwolle mit dieser Nuance anfärbte.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlororthotoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in absolutem Alkohol und wasserfreiem Benzol gelöst und die berechnete Menge Dinitrophenylpyridinchlorid zugegeben. Es trat beim Erwärmen augenblicklich Reaktion ein, die sich durch Farbenumschlag der blauen Lösung in rot kennzeichnete. Zur Vervollständigung wurde noch ¼ Stunde am Rückflusskühler gekocht und hierauf das Lösungsmittel auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und dieser verdunsten lassen. Es blieb ein roter Rückstand, der in absolutem Alkohol gelöst wurde. Hieraus liess sich die

freie Base mittelst Kalilauge gewinnen. Gereinigt besass sie den Schmelzpunkt 184°.



Analyse:

0,1103 g Substanz gaben 10,2 ccm Stickstoff bei 22° und 743 mm.

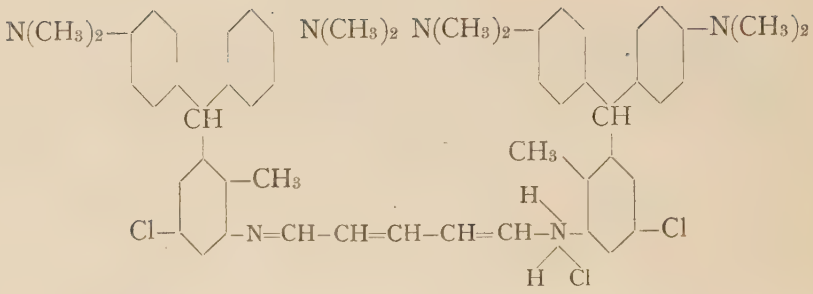
Berechnet:	Gefunden:
N = 9,90 %	N = 10,22 %

Durch Oxydation mittelst Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand ein tiefblauer Farbstoff, der tannierte Baumwolle in diesem Tone anfärbte.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlororthotoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die berechneten Mengen Leukobase und Toluidin wurden in absolut alkoholisch-benzolischer Lösung zur Reaktion gebracht, die durch kurzes Kochen vervollständigt wurde.

In Schwefelkohlenstoff löste sich die Base mit intensiv roter Farbe. Nach dem Verdampfen desselben blieb das Dianilid als roter Rückstand, aus dem nach dem Umlösen und Reinigen mittelst Kalilauge die freie Base gewonnen wurde. Sie sintert bei 75° und schmilzt bei 105°.



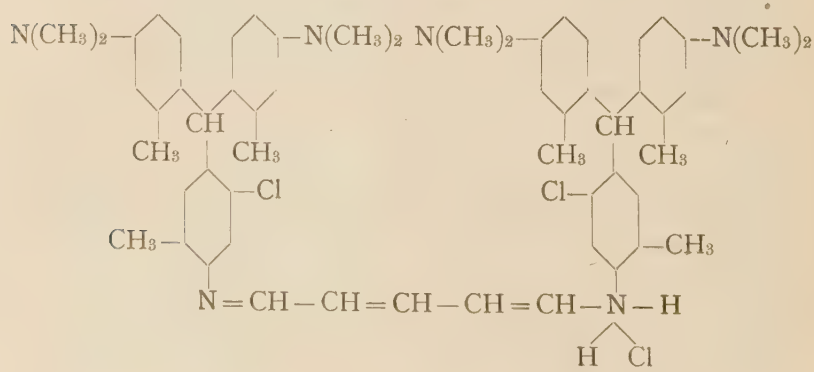
Analyse:

0,1211 g Substanz gaben 10,8 ccm Stickstoff bei 20° und 752 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,90 %	N = 10,10 %

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlororthotoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Zur Lösung von 2 g obiger Base wurde eine alkoholische Lösung von 0,7 g Dinitrophenylpyridinchlorid gegeben. Das entstandene Produkt wurde in ähnlicher Weise von Dinitranilin getrennt und gereinigt wie bei den vorhergehenden Beispielen. Es entstand ein rötlich-braunes Pulver.



Analyse:

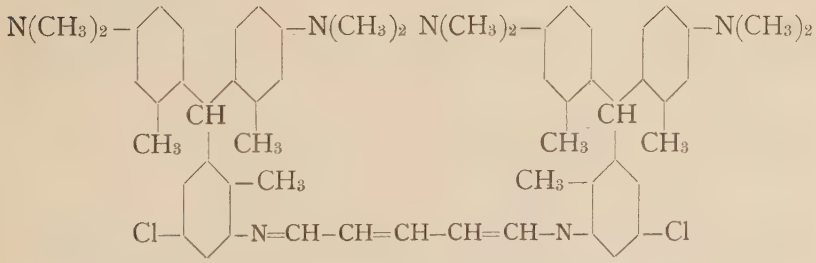
0,1311 g Substanz ergaben 11,0 ccm Stickstoff bei 17° und 737 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,29 %	N = 9,38 %

Die Leukobase wurde zum Farbstoff oxydiert, welcher tannierte Baumwolle schwach blau färbte.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlororthotoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Reaktion wurde mit den berechneten Mengen obiger Komponenten durch Kochen während 20 Minuten zu Ende geführt und das neue Kuppelungsprodukt in der schon beschriebenen Weise in Gestalt der freien Base als braungelbes Pulver isoliert.



Analyse:

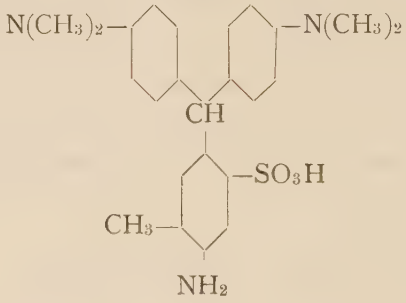
0,1426 g Substanz geben 11,8 ccm Stickstoff bei 20° und 750 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,29 %	N = 9,34 %

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine schwach grüne Lösung.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Parasulfoorthotoluidin in Salzsäure.

Die Kondensation benötigte 14 Tage zur Beendigung. Die Leukobase liess sich am besten mit konzentriertem Ammoniak als mattgrünes Pulver fällen. Man darf in diesem Falle wegen der Löslichkeit der Sulfosäuren nicht mit Wasser verdünnen, sondern in möglichst konzentrierten Lösungen die Fällung vornehmen. In den gewöhnlichen Mitteln ist die Sulfosäure schwer löslich. Sie wurde durch Behandeln mit indifferenten Lösungsmitteln gereinigt. An der Luft läuft die Base blau an. Schmelzpunkt 210°.



Analyse:

0,1509 g Substanz gaben 12,2 ccm Stickstoff bei 12° und 748 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,56 %	N = 9,44 %

Durch Oxydation mit Chloranil wurde ein blaugrüner Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parasulfoorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

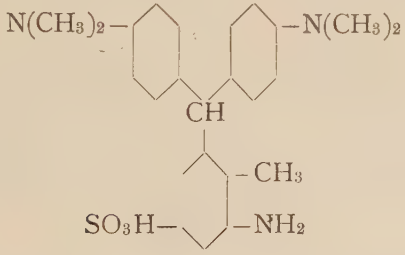
Die Kondensation auf dem Wasserbade verlief resultatlos. Erst durch höheres Erhitzen im Ölbad auf ca. 150° gelang es, das Hydrol in Reaktion zu bringen.

Durch vorsichtiges Abstumpfen mit Natriumacetat wurde nach längerem Stehen die im Überschuss zugesetzte Sulfosäure zurückgewonnen.

Die Leukobase selbst wurde mit Ammoniak unter Eiskühlung als rein grauer Niederschlag gefällt.

Aus Alkohol lässt er sich umkristallisieren, doch verharzt er beim Filtrieren.

Aus Toluol-Gasolin ist er indessen rein zu erhalten. Schmelzpunkt 70° des gewonnenen grauen Pulvers



Analyse:

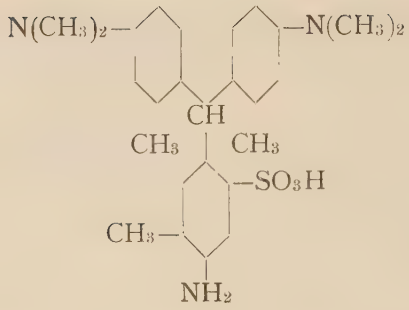
0,0904 g Substanz gaben 7,9 ccm Stickstoff bei 21° und 753 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,56 %	N = 9,84 %

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parasulfoorthotoluidin in Salzsäure.

Die berechneten Mengen Hydrol und Toluidin wurden 8 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit war kein Hydrol mehr nachweisbar.

Die Base wurde mit Ammoniak als grauer Niederschlag gefällt, der zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht und schliesslich aus Benzol-Ligroin umkristallisiert wurde.



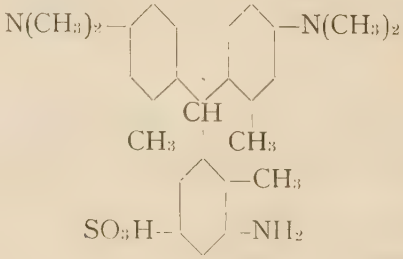
Analyse:

0,1126 g Substanz ergaben 9,1 ccm Stickstoff bei 17° und 751 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,56 %	N = 9,26 %

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parasulfoorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Reaktion war nach 14 Tagen beendet. Die Leukobase wurde mittelst Ammoniak als brauner Niederschlag gewonnen. Aus Alkohol umkristallisiert stellte der neue Körper ein hellbraunes Pulver dar.



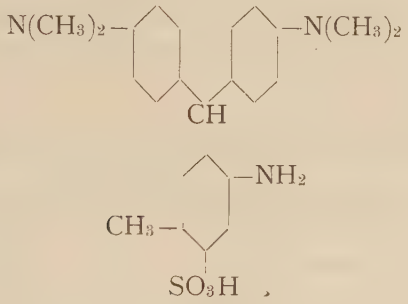
Analyse:

0,0716 g Substanz gaben 5,8 ccm Stickstoff bei 17° und 737 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,99 %	N = 9,10 %

Kondensation von Orthosulfoparatoluidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

Die Kondensation erforderte einige Wochen. Die Leukobasen wurden nach der öfter angewandten Vorbehandlung unter Kühlung mit Natriumacetat als rasch grün werdender Niederschlag gefällt. Derselbe sintert bei 130°.



Analyse:

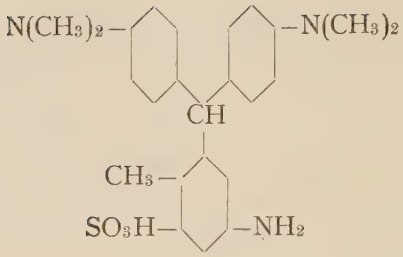
0,1172 g Substanz ergaben 10,06 ccm Stickstoff bei 20° und 748 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,56 %	N = 9,66 %

Bei der Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle blau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthosulfoparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Kondensation war nach einigen Wochen beendet. Die Leukobase wurde unter Kühlung mittelst Ammoniak als grau-weisser Niederschlag gefällt; sie wurde aus Toluol-Ligroin weiter gereinigt.

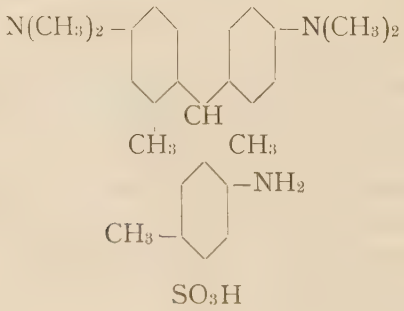


Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine grüne Lösung.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthosulfoparatoluidin in Salzsäure.

Die Kondensation war nach 3 Tagen beendet. Aus der salzsauren Lösung, die geringe feste Nebenprodukte enthielt, welche abfiltriert wurden, wurde die Base unter Eiskühlung mittelst Ammoniak als hellgraues Pulver gefällt.

Die Kondensation war im Gegensatz zu denen mit Parasulfoorthotoluidin und Tetramethyldiamidoditolylhydrol vollständiger verlaufen, da eine reichliche Abscheidung der Base eintrat. Der Körper wurde schliesslich mehrmals aus Toluol-Gasolin umkristallisiert; derselbe schmilzt über 220°.



Analyse:

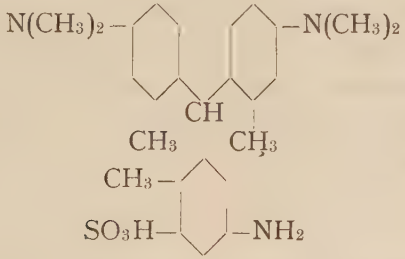
0,1326 g Substanz gaben 10,3 ccm Stickstoff bei 20,5 ° und 748 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,99 %	N = 8,72 %

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthosulfoparatoluidin in Schwefelsäure.

Die Kondensation beanspruchte 2 Wochen. Die Base wurde mit Ammoniak als braunes Pulver gefällt. Mittelst Toluol-Ligroin konnte sie reiner erhalten werden.

Schmelzpunkt 140 ° unscharf.



Durch Oxydation mit Chloranil wurde eine grünliche Lösung erzielt.

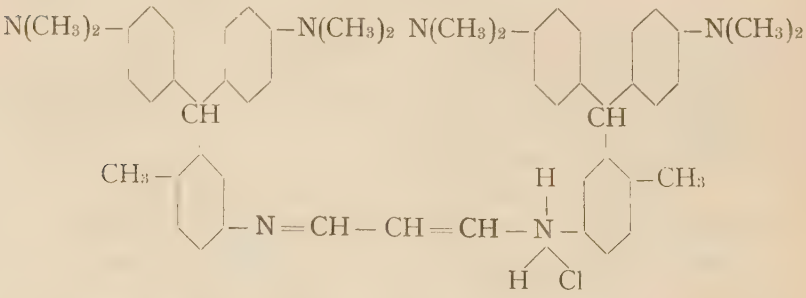
Einwirkung von Propargyldiacetal auf 4,42 Tetramethyldiamido 3,3 amido 6_3 methyltriphenylmethan.

Der Zweck dieses Versuches war, analog den Dianiliden aus Dinitrophenylpyridinchlorid und Leukobasen obiger Konstitution, die eine 5gliederige Kohlenstoffkette enthalten, eine solche von nur 3 Kohlenstoffatomen herzustellen und die Farbnuance dieser Verbindung mit der entsprechenden aus 5 Kohlenstoffatomen zu vergleichen; sowie auch ihre spektroskopische Untersuchung gegenüberzustellen.

Es wurden 10 g Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in konzentrierter Schwefelsäure mit der berechneten Menge Propargylacetal (0,8 g) und 3,9 g (38 %) Salzsäure in wässriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Als Kriterium für die Beendigung der Reaktion wurde das Verschwinden resp. bedeutende Nachlassen des charakteristischen Diacetalgeruches angesehen. Die Komponenten wurden einen Tag auf dem Wasserbad erwärmt, nach welcher Zeit die Reaktion beendet war. Nach längerem Stehenlassen hatte sich ein gelbgrüner Körper abgesetzt, das salzsaure Salz der gewünschten Base.

Aus dem Filtrat konnten noch beträchtliche Mengen der freien Base mittelst Ammoniak erhalten werden.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin, mittelschwer in Wasser und verdünnter Salzsäure. Durch Umkristallisieren aus sehr wenig absolutem Alkohol wurde der Körper rein erhalten. Sintert bei 140°, schmilzt bei 170°.



Analyse:

0,1021 g Substanz gaben 10,0 ccm Stickstoff bei 22° und 746 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,88 %	N = 10,88 %

freie Base

0,1136 g Substanz lieferten 0,3304 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,26 %	C = 79,32 %
H = 7,64 %	H = 7,74 %

0,2017 g Substanz gaben 0,0352 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 4,43 %	Cl = 4,33 %

Durch Oxydation mit Chloranil mit essigsauer-alkoholischer Lösung entstand ein Farbstoff, der tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle grasgrün färbte.

Spektroskopische Untersuchungen.

Die spektroskopische Untersuchung der Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und den einzelnen Toluidinen ergab für λ die Werte:

Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und

I. (Chlorhaltige.)

Tab. Ib	1. Parachlormetatoluidin	kondens. in	Schwefelsäure	$\lambda = 614{,}50$
„	2. Parachlororthotoluidin	„ „	Salzsäure	$\lambda = 617{,}50$
„	3. Orthochlorparatoluidin	„ „	Schwefelsäure	$\lambda = 632{,}15$
„	4. Metachlorparatoluidin	„ „	Salzsäure	$\lambda = 594{,}60$
„	5. Parachlormetatoluidin	„ „	Salzsäure	$\lambda = 611{,}50$
„	6. Parachlororthotoluidin	„ „	Schwefelsäure	$\lambda = 617{,}64$
„	7. Orthochlorparatoluidin	„ „	Salzsäure	$\lambda = 613{,}40$
„	8. Metachlorparatoluidin	„ „	Schwefelsäure	$\lambda = 620{,}38$

II. (Nitroderivate.)

Tab. IIb	1. Metanitroparatoluidin	kondens. in	Schwefelsäure	$\lambda = 617{,}50$
„	2. Paranitroparatoluidin	„ „	Schwefelsäure	$\lambda = 661{,}36$
„	3. Metanitroparatoluidin	„ „	Salzsäure	$\lambda = 595{,}38$
„	4. Paranitrometatoluidin	„ „	Salzsäure	$\lambda = 602{,}14$

III. (Sulfoderivate.)

Tab. IIIb	1. Parasulfoorthotoluidin	kondens. in	Salzsäure	$\lambda = 617{,}20$
„	2. Parasulfoorthotoluidin	„ „	Schwefelsäure	$\lambda = 632{,}50$
„	3. Orthosulfoparatoluidin	„ „	Schwefelsäure	$\lambda = 632{,}15$
„	4. Orthosulfoparatoluidin	„ „	Salzsäure	$\lambda = 590{,}75$

Für die Dianilide, die aus Dinitrophenylpyridinchlorid und der Leukobase aus Tetramethyldianidobenzhydrol nebst

Tab. IVb 1. Parachlormetatoluidin kondens. in Schwefelsäure λ - 620,70
„ 2. Parachlororthotoluidin „ „ Salzsäure $\lambda = 514{,}20$
„ 3. Orthochlorparatoluidin „ „ Schwefelsäure $\lambda = 639{,}50$
„ 4. Metachlorparatoluidin „ „ Salzsäure $\lambda = 605{,}50$
„ 5. Parachlormetatoluidin „ „ Salzsäure $\lambda = 612{,}10$
„ 6. Parachlororthotoluidin „ „ Schwefelsäure $\lambda = 514{,}20$
„ 7. Orthochlorparatoluidin „ „ Salzsäure $\lambda = 655{,}60$
„ 8. Metachlorparatoluidin „ „ Schwefelsäure $\lambda = 640{,}20$

gewonnen sind, ergaben sich obige Werte.

Tabelle VII 2. Das Dianilid mit dreigliedriger Kohlenstoffkette gab für $\lambda = 625{,}18$.

Zusammenfassung.

I. In einfachen Triphenylmethanfarbstoffen, deren eine Komponente

A. Tetramethyldiamidobenzhydrol ist, übt die

1. Nitrogruppe bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Amido- und Methylgruppe folgenden Einfluss aus:
   a) in Orthostellung findet Schwächung der Farbe statt;
   b) in Metastellung wird der Farbton verstärkt.
2. Chlor:
   a) in Orthostellung: die Farbe wird reiner und intensiver;
   b) in Metastellung findet Verstärkung der Nuance statt;
   c) in Parastellung wird der Farbton tiefer und klarer.
3. Die Sulfogruppe:
   a) in Orthostellung bewirkt Schwächung des Farbtons mit Hinüberziehen nach Grün;
   b) in Metastellung tritt Schwächung der Nuance ein;
   c) in Parastellung wird Verstärkung der Farbe hervorgerufen.

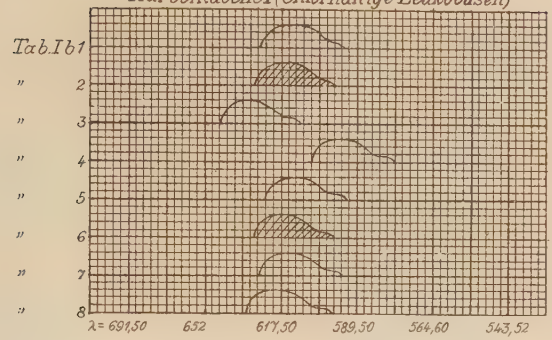
B. Bei den mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol erzeugten Farbstoffen ist eine deutliche Schwächung des Farbtones zu erkennen, während gegenüber den unmethylierten Verbindungen ein Einfluss der Nitro-, Chlor- und Sulfogruppe selbst wegen der schwachen Farbeigenschaften nicht mehr verfolgbar ist.

II. Werden 2 Moleküle der vorstehenden Verbindungen durch eine 5gliedrige Kohlenstoffkette verknüpft, so tritt im ganzen eine Verstärkung der Nuance gegen die einfachen Verbindungen ein; vergleicht man sie mit den zugehörigen Grundkörpern ohne Chlor, so ist ebenfalls eine Verstärkung des Tones wahrnehmbar.

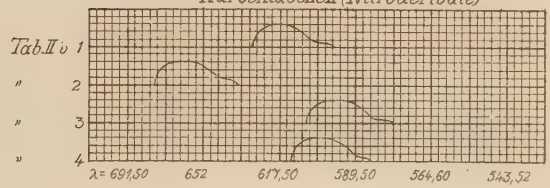
III. Verbindet man 2 Moleküle durch eine 3gliedrige Kohlenstoffkette, so verschwindet die blaue Nuance vollständig und es resultiert ein hellgrüner Farbton.

IV. Aus der Untersuchung sämtlicher Absorptionsspektren konnte die Identität von vier Verbindungen gefolgert werden.

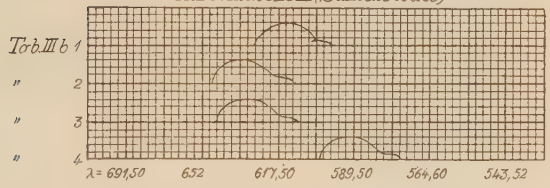
Kurventabelle I (Chlorhaltige Leukobasen)



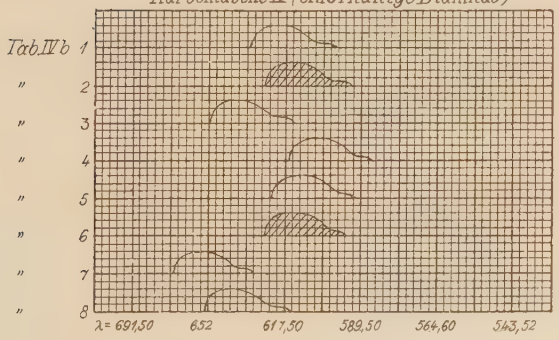
Kurventabelle II (Nitroderivate)



Kurventabelle III (Sulfoderivate)



Kurventabelle IV (Chlorhaltige Dianilide)



Kurventabelle. (Dianilid m. dreigliedr. Kohlenstoffkette)

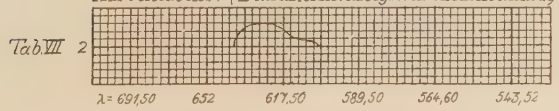


Tabelle I.

Einfluss des Halogens in den verschiedenen Stellungen.

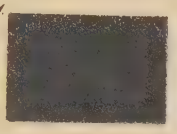
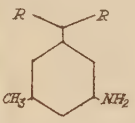
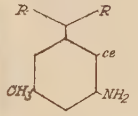
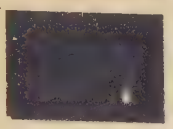
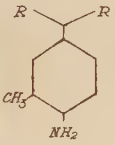
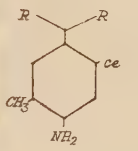
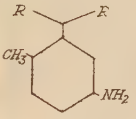
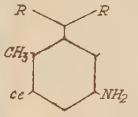
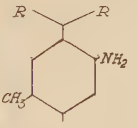
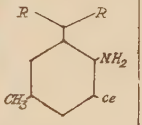
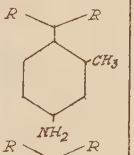
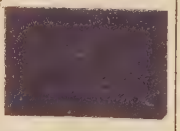
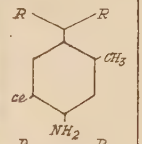
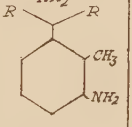
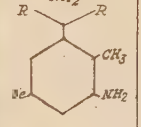
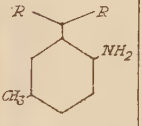
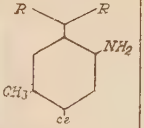
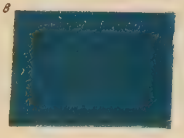
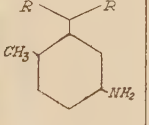
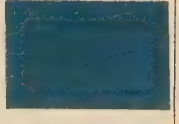
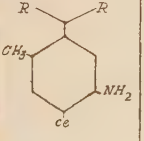
	a. Grundkörper.		b. Chlorhaltiges Derivat.	
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				
6.				
7.				
8.				

Tabelle II.

Einfluss der Nitrogruppe in den verschiedenen Stellungen.

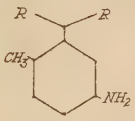
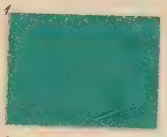
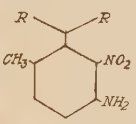
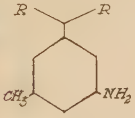
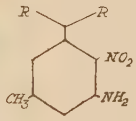
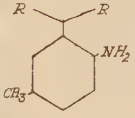
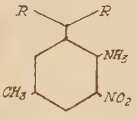
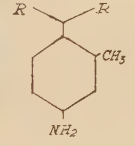
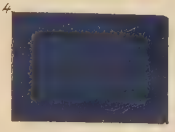
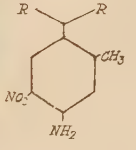
	a. Grundkörper.		b. Nitroderivat.	
1				
2				
3				
4				

Tabelle III.

Einfluss der Sulfogruppe in den verschiedenen Stellungen.

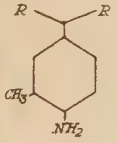
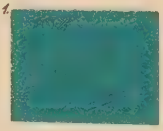
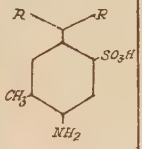
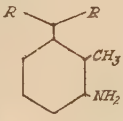
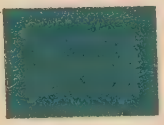
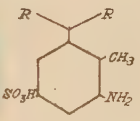
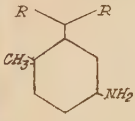
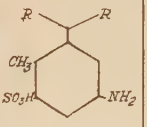
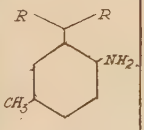
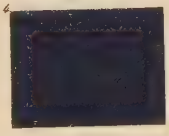
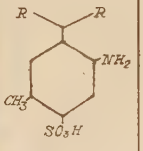
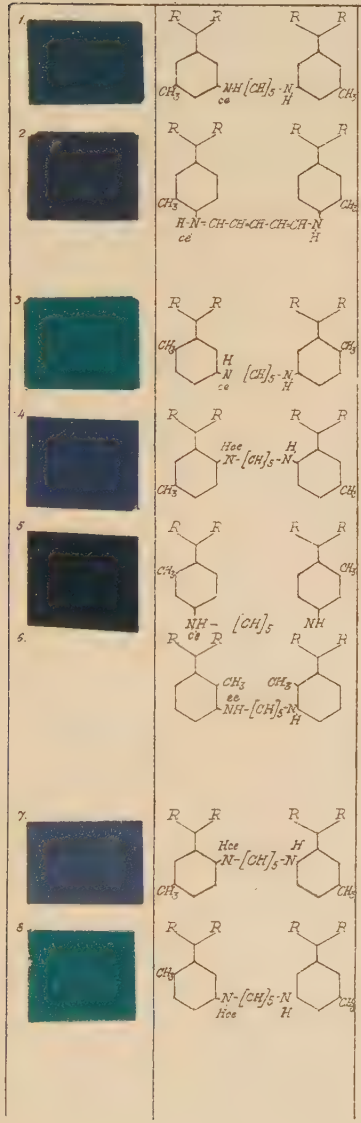
a. Grundkörper.		b. Derivat mit Sulfogruppe.	
1.		1. 	
2.		2. 	
3.		3	
4.		4. 	

Tabelle IV.

Die aus den Verbindungen Tafel I gewonnenen Kuppelungsprodukte.

Einfluss des Chlors in den verschiedenen Stellungen.

a.
Grundkörper.



b.
Chlorhaltiges Derivat.

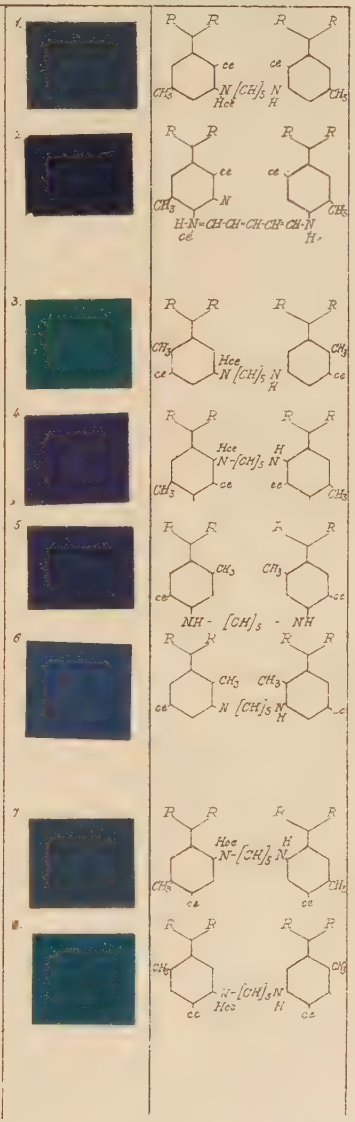
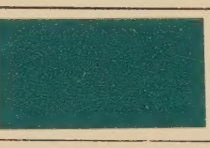
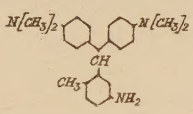
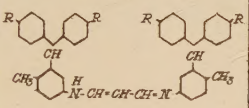
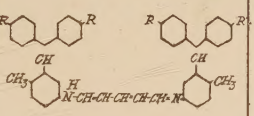


Tabelle VII.

1.	2.	3.
		
		

Lebenslauf.

Verfasser vorstehender Arbeit, Walther Schwerdt, evangelischer Konfession, wurde am 22. Mai 1878 als Sohn des Kaufmannes Robert Julius Schwerdt zu Salzungen in Sachs.-Meiningen geboren. Bis zu seinem 12. Jahre besuchte er die Elementar- sowie Realschule seiner Vaterstadt, dann das herzogliche Realgymnasium zu Meiningen, das er 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Er bezog die Universität Tübingen, ging dann nach München und beschloss seine Studien auf der Universität Würzburg.

Allen meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren: v. Baeyer, Groth, Hoffmann, Ebert, Königs, Kraus, Piloty, Reitzenstein, Röntgen, Tafel, Wien und Willstätter möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen.